

Journal of Organometallic Chemistry, 381 (1990) 127–133
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
JOM 20356

Metalloenylcyclopentadienylide als Vorläufer für Heteropolymetallocene. Darstellung und Reaktionen von Ferrocenyl- und Kobaltoceniumyl-cyclopentadienylide

**Christopher Rieker, Georg Ingram, Peter Jaitner, Herwig Schottenberger,
Karl Eberhard Schwarzhanz ***

*Leopold Franzens Universität Innsbruck, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Innrain 52a,
A-6020 Innsbruck (Österreich)*

(Eingegangen den 13. Juli 1989)

Abstract

Convenient in situ preparations of ferrocenyl- and cobaltoceniumyl-cyclopentadienylide were achieved by two different synthetic routes. Ferrocenylcyclopentadienylide was prepared by lithiation of 1-(7-chlorobicyclo[2.2.1.]hept-2-ene-7-yl)ferrocene. Spontaneous retro-Diels–Alder reaction gave the desired new compound. The cobalt analogue was synthesized by nucleophilic attack of sodium cyclopentadienylide on cobaltocenium, hydride-abstraction by triphenylmethylum-hexafluorophosphate and subsequent deprotonation with thallos ethoxide. Characterisation of key synthons is given by NMR and MS data. Evidence for in situ generation of metalloenylcyclopentadienylides is confirmed by derivation to 1,1'-bisferrocenylcobaltocenium-hexafluorophosphate and 1,1'-ferrocenediyl-bis-cobaltocenium-bis-hexafluorophosphate.

Zusammenfassung

Eine einfache in situ Darstellung von Ferrocenyl- und Kobaltoceniumyl-cyclopentadienylide gelang auf zwei verschiedenen Wegen. Ferrocenylcyclopentadienylid wurde durch Lithiierung von 1-(7-Chlorobicyclo[2.2.1.]hept-2-en-7-yl)ferrocen und sich spontan anschliessender Retro-Diels–Alder-Reaktion dargestellt. Die analoge Kobaltverbindung wurde durch nukleophilen Angriff von Natriumcyclopentadienylid an Kobaltocenium, anschliessender Hydridabspaltung mit Triphenyl-methylum-hexafluorophosphat sowie Deprotonierung mit Thalliummethoxid synthetisiert. Die Charakterisierung der Schlüsselsynthone erfolgte durch NMR und MS. Die in situ-Generierung der angeführten Metalloenyl-cyclopentadienylide wurde durch Derivierung zu 1,1'-Bisferrocenyl-kobaltoceniumhexafluorophosphat und 1,1'-Ferrocendiyl-bikobaltocenium-bis-hexafluorophosphat bestätigt.

Einleitung

Die Synthese mehrkerniger Metallkomplexe durch gezielte Konzepte und nicht durch Zufallsergebnisse ist eine grosse Herausforderung. Auf dem Gebiet der Heterobi- und -termetallocene waren derartige Synthesen bisher selten und blieben auf spezielle Vertreter beschränkt [1,2]. Die bisher erschienenen Synthesen fulvalen-verbrückter heterobimetallischer Komplexe umfassen die Umsetzung von Dihydrofulvalen mit Mischungen von Metallcarbonylen [3], teilweise Dekomplexierung von Homobimetallfulvalenkomplexen [4], Wittig-Zyklisierung eines entsprechend substituierten Cyclopentadienids [4], schrittweisen elektrochemisch-reduktiven Abbau eines Biferrocens [5] und zuletzt die Umsetzung von Pentafulvalendiid mit einer Mischung zweier Metallhalogenide [6]. Der erst- und letztgenannte Zugang verlassen sich dabei auf statistische Bildung der Heterobimetallkomplexe, was zu geringen Ausbeuten führt. Wir stellen hier eine neue Synthesestrategie vor, die den Zugang sowohl zu neuartigen Heterobi- und -termetall-Verbindungen, als auch zu neuen Bisfulvalendimetallen [7] eröffnet. Die Bedeutung derartiger Verbindungen wurde unlängst zusammengefasst [8].

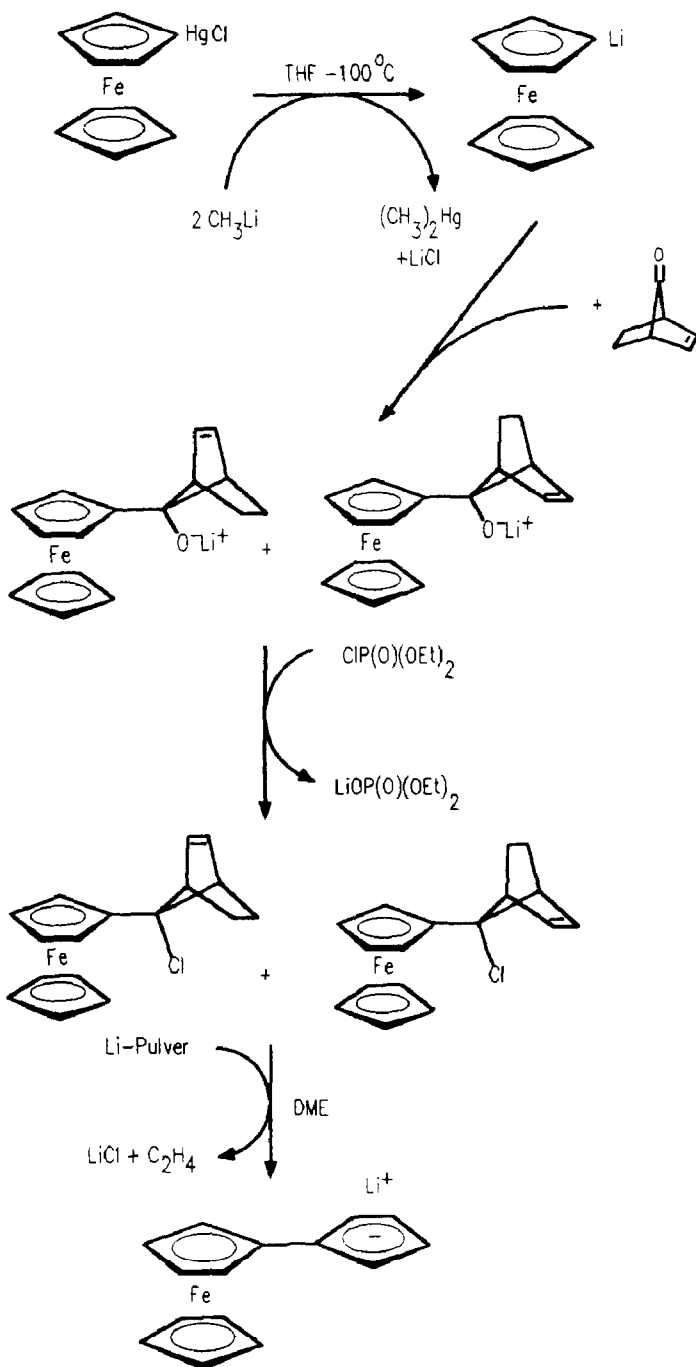
Ergebnisse und Diskussion

Bereits 1964 erhoben Rinehardt et al. den Anspruch, Ferrocenylcyclopentadien dargestellt zu haben [9], jedoch wurden weder experimentelle noch spektroskopische Daten über diese Verbindung jemals berichtet. Einen vielversprechenderen Zugang zu arylsubstituierten Cyclopentadieniden eröffneten jedoch Grutzner et al. durch eine neuartige Retro-Diels–Alder-Reaktion eines Norbornenylcarbanions [10], das später von Stille auch für die Bildung polymerfixierter metallorganischer Verbindungen genutzt wurde [11]. Ausgehend von diesen literaturbekannten Fakten, begannen wir die Eignung von Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-on (Norbornenon) [12] als elektrophiles Cyclopentadiensyntheton für unsere Zwecke zu erproben (Schema 1).

Dieser Syntheseweg ist auch auf 1,1'-Dilithioferrocen und 1,1'-Dilithioruthenocen anwendbar [7] und eröffnet damit den Zugang zu einer Fülle neuartiger und interessanter Verbindungen. Versuche, die protonierte Spezies Ferrocenylcyclopentadien zu isolieren, scheiterten an der raschen Diels–Alder-Dimerisierung, die diese Verbindung bereits bei 0 °C zeigt. Als einfache Bestätigung des in situ vorliegenden Ferrocenylcyclopentadienids wurde eine Derivierung zu 1,1'-Bisferrocenyl-kobaltocenium hexafluorophosphat durchgeführt. Erwartungsgemäss lassen sich auf diesem Wege auch andere Metallocene darstellen. Die betreffenden Ergebnisse dieser Arbeiten werden später veröffentlicht.

Für die analoge Kobalt-Verbindung führte eine direktere Synthese bereits zum Ziel (Schema 2).

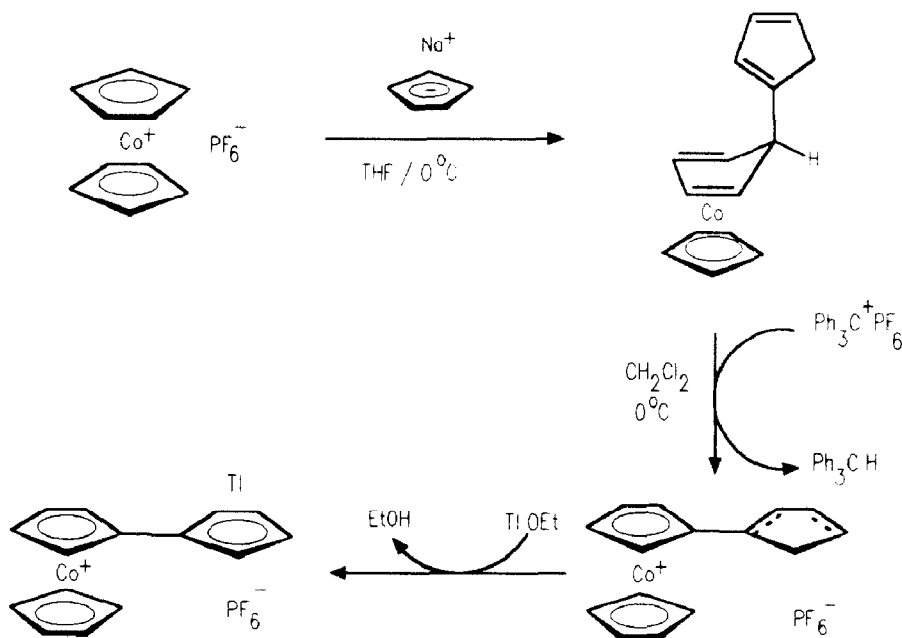
Die Synthese und Struktur des Ausgangskomplexes (η -Cyclopentadienyl)-[1-4- η (5-cyclopentadienyl-1,3-cyclopentadien)]kobalt ist literaturbekannt [13]. Die zur weiteren Umsetzung nötige Hydridabspaltung mit Triphenylmethylium-hexafluorophosphat [14] hatten wir bereits früher erfolgreich auf die Oligometalocenchemie angewandt [1,15]; mithilfe dieses Zugangs gelang uns unter anderem auch die Darstellung des ersten konjugiert-verbrückten Heterobimetallocens, des Ferrocenylethynylkobaltocenium-tetraphenylborat [16]. Zur Bestätigung des in situ hergestellten Cyclopentadienylids wurde das entsprechende Ferrocen-derivat 1,1'-Ferrocen-



Schema 1

diyl-bikobaltocenium-bishexafluorophosphat dargestellt, das von uns bereits auf anderem Wege erhalten wurde [1].

Aufgrund der stark verbesserten Ausbeuten gegenüber statistischen Zugängen ermöglichen diese Synthesekonzepte handhabbare Mengen an planbaren Wunsch-



Schema 2

verbindungen, die als Modelle für Elektronenreservoirs bzw. Sekundärelemente, Elektronen-shuttles, Polyelektrolyte sowie generell für neuartige Elektrodenmaterialien dienen können.

Experimenteller Teil

Die Darstellung und Handhabung der beschriebenen Verbindungen erfolgte, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer N₂- bzw. Argonatmosphäre. Die verwendeten Lösungsmittel wurden einer Trocknung über Natrium/Benzophenonketyl bzw. Phosphorpentoxid unterworfen und jeweils frisch vor Verwendung destilliert. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an Geräten der Firmen Bruker, AM 300, und Varian, EM 360L, der IR-Spektren an einem SP3-300 der Firma Pye Unicam bzw. einem FTS-40 der Firma BIORAD und der Massenspektren an einem CH-7 der Firma MAT. Die verwendeten Ausgangssubstanzen, sofern sie nicht käuflich erwerbbar sind, wurden entsprechend Literaturangaben synthetisiert und vor Gebrauch NMR-spektroskopisch auf Reinheit untersucht.

Darstellung von Lithium syn- bzw. anti-7-Ferrocenylbicyclo-[2.2.1]hept-2-en-7-olat

Eine Lösung von 4.21 g (10.0 mmol) Chloromercuriferrocen in 100 ml THF (Tetrahydrofuran) wird auf -100°C abgekühlt, dann werden bei dieser Temperatur 12.5 ml einer 1.6 M (20.0 mmol) Methyllithium-lösung in Diethylether (Aldrich Inc.) zugesetzt. Dabei tritt augenblicklich Farbvertiefung ein.

Es wird 20 min nachgerührt und darauf mit 1.21 ml (1.18 g, 11 mmol) Norbornenon versetzt. Nach etwa 10 min wird das Kühlbad entfernt und man lässt das Reaktionsgemisch auf -5°C erwärmen..

An dieser Stelle kann zur Gewinnung der isomeren Alkohole eine wässrige Aufarbeitung unter Normalbedingungen (keine Inertbedingungen mehr erforderlich) erfolgen:

Dazu wird das Lösungsmittel und alles Flüchtige im Vakuum in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle ausgefroren.

(Achtung: Dimethylquecksilber (b.p. 56 °C) ist ein potentes Nervengift) Der Rückstand wird in 100 ml Diethylether gelöst und die organische Phase mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Gemisch einer Säulenchromatographie unterworfen. (Merck Kieselgel 60/Hexan Diethylether 3/1).

Nach einer geringen Menge Ferrocen eluiert man zunächst *anti*-7-Ferrocenylbicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol und danach das entsprechende *syn*-Isomere.

Spektroskopische Daten

anti-7-Ferrocenyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol; m.p. 68–69 °C (Hexan).

NMR: ¹H (CDCl₃): δ = 1.04[m_c, 2H, H(5,6*endo*)], 2.15[m_c, 2H, H(5,6*exo*)], 2.55[m_c, 2H, H(1,4)], 2.71[s, 1H, OH], 4.11[pseudo-t, *J* = 1.9 Hz, 2H, H(3',4')], 4.18[pseudo-t, *J* = 1.9 Hz, 2H, H(2',5')], 4.19[s, 5H, H(1''–5'')], 5.91[pseudo-t, *J* = 2.0 Hz, 2H, H(2,3)].

¹³C (CDCl₃): δ = 23.96(t, (C(5,6))); 50.42 (d, (C(1,4))); 67.35, 68.05, 69.31(d, C(2',5'); C(1''–5''); C(3',4')); 88.94(s, C(1')); 94.35(s, C(7)); 134.61(d, C(2,3)).

IR (KBr): = 3510 cm⁻¹ (OH).

MS (70 eV): *m/z* (%) = 294(100%) [*M*⁺].

syn-7-Ferrocenylbicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol; m.p. 95–96 °C (Hexan).

NMR: ¹H (CDCl₃): δ = 0.91(m_c, 2H, H(5,6*endo*)), 1.66(m_c, 2H, H(5,6*exo*)), 2.76 (m_c, 3H, H(1,4), OH), 4.17(pseudo-t, *J* = 1.9 Hz, 2H, H(3',4')), 4.20 (s, 5H, H(1'–5'')), 4.30(pseudo-t, *J* = 1.9 Hz, 2H, H(2',5')), 6.16 (pseudo-t, *J* = 2.0 Hz, 2H, H(2,3)).

IR (KBr): = 3530, 3450 cm⁻¹ (OH).

MS (70 eV): *m/z* (%) = 294(100%) [*M*⁺].

Darstellung von 1-(7-Chloro-bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-yl)ferrocen

Der Alkohol lässt sich zwar mit 1 Äquivalent BuLi (Aldrich Inc.) wieder zum Alkoholat deprotonieren, jedoch ist es sinnvoller das bei obiger Umsetzung anfallende Isomerengemisch direkt weiter umzusetzen. Dazu werden zu der –5 °C kalten THF-Lösung des in situ erzeugten Alkoholats 1.68 ml (1.98 g, 11.5 mmol) Diethylchlorophosphat (Merck, unter Argon destilliert) zugegeben und die Reaktionstemperatur auf 50 °C erhöht. Nach 1 h Rühren bei dieser Temperatur wird alles Flüchtige am Vakuum abgezogen und der orange, ölige Rückstand zur Abtrennung polarer Verbindungen in Hexan aufgenommen. Hierbei bildet sich ein nur leicht gelb gefärbter Niederschlag, der abfiltriert wird. Das Lösungsmittel wird erneut im Vakuum entfernt. Eine IR, NMR und MS-spektroskopische Untersuchung des Rückstandes zeigt, dass diese Mischung im wesentlichen aus den beiden Isomeren des 1-(7-Chlorobicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-yl)ferrocens besteht, und lediglich geringe Mengen an Nebenprodukten enthält. Diese beiden Verbindungen sind sowohl oxidations- als auch hydrolyseempfindlich und wurden daher nicht rein isoliert, sondern in 50 ml DME (1,2-Dimethoxyethan) gelöst und direkt weiter umgesetzt. Die over-all-Ausbeute an Rohprodukt beträgt 92% bezogen auf eingesetztes Chloro-

mercuri-ferrocen. Da die spektroskopischen Daten nur von Mischungen der beiden Isomeren vorliegen, wird auf eine explizite Aufführung dieser Daten verzichtet.

In situ Darstellung von Lithium-ferrocenylcyclopentadienylid

Die oben erhaltene DME-Lösung wird mit einem Überschuss Lithium-pulver (700 mg, 100 mmol) versetzt und heftig bei Raumtemperatur gerührt. Es setzt sofort eine schwache Gasentwicklung ein, die nach 2 h beendet ist. Um weitere Reduktion zu vermeiden, wird der Überschuss an Lithium über Celit abfiltriert. Diese so erhaltene dunkelorange Lösung von Lithium-ferrocenylcyclopentadienylid kann nun für weitere Umsetzungen verwendet werden.

Darstellung von 1,1'-Bisferrocenylkobaltoceniumhexafluorophosphate

Zu der oben beschriebenen Lösung wird 0.45 Moläquivalent wasserfreies CoCl_2 zugegeben. Bei dieser Zugabe erwärmt sich die Reaktionslösung leicht und es wird anschliessend 6 h bei 65°C gerührt. Man lässt nun auf Raumtemperatur abkühlen und versetzt mit dem gleichen Volumen einer 5%-igen wässrigen Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung, der zuvor 5 ml einer 75% HPF₆ (Fluka) in Wasser zugegeben worden sind. Unter kräftigem Rühren wird nun 4 h lang Luft durch die Reaktionsmischung gesaugt. Dabei fällt das gewünschte Rohprodukt als intensiv braunvioletter Niederschlag aus, der nun abfiltriert wird und auf der Fritte mit Diethylether solange gewaschen wird, bis die Waschflüssigkeiten keine Braunfärbung mehr zeigen. Das so erhaltene Rohprodukt wird nun einer Mitteldruckchromatographie über basischem Al_2O_3 der Aktivitätsstufe III mit eine 2:1 Mischung von Diethylether und Acetonitril unterworfen, wodurch man die gewünschte intensiv blauviolette Verbindung rein erhält. Eine anschliessende Kristallisation aus Acetonitril/Diethylether liefert das analysenreine Produkt (30%).

1,1'-Bisferrocenylkobaltoceniumhexafluorophosphat. m.p.: $258\text{--}259^\circ\text{C}$ (Acetonitril/Diethylether)

NMR: ^1H (CD_3CN): $\delta = 3.98$ [s, 10H, $\text{C}_5\text{H}_{5(\text{Fc})}$] [17*], 4.38 [bs, 8H, $\text{C}_5\text{H}_{4(\text{Fc})}$], 5.41 [pseudo-t, 4H, H(3', 4', 3'', 4'')], 5.45 [pseudo-t, 4H, H(2', 5', 2'', 5'')].

^{13}C (CD_3CN) $\delta = 69.16$ (d), 70.85 (d), 72.10 (d) [$\text{C}_{(\text{Fc})}$] 80.44 (d), 83.62 (d) [$\text{C}_{(\text{Co})}$] [18*].

IR (KBr): = 3120m , 1535s , 1115m , 1105m , 1057m , 1040m , 1005m , 833vs , 511m , 470s .

MS (70 eV): $m/z(\%) = 557(36)[M^+]$, $372(21)[M^+ - \text{Fc}]$, $186(100)[\text{FcH}]$, $121(40)[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+]$.

Cyclovoltammetrie: (vs Ag/AgCl; 100 mV/s, 0.1 M (n-Bu)₄N⁺PF₆⁻; Acetonitril); $E_{1/2} = -1080$ mV (0/+1) reversibel, $E_{1/2} = +496$ mV (+1/+2) reversibel, $E_{1/2} = +616$ mV (+2/+3) reversibel.

Darstellung von Thallium-cobaltoceniumyl-cyclopentadienylid

In 80 ml auf 0°C gekühltem THF werden 770 mg (2.3 mmol) Kobaltoceniumhexafluorophosphat suspendiert. Zu dieser Teillösung werden 0.55 ml einer Lösung von Natriumcyclopentadienylid (3.66 M in THF, 2 mmol Aldrich Inc.) verdünnt mit 20 ml THF langsam über 30 min zugetropft. Anschliessend wird weitere 15 min nachgerührt und schliesslich das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an

Rückstand wird in 60 ml Methylenchlorid aufgenommen und erneut auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden nun 776 mg (2 mmol) Tritylium-hexafluorophosphat (Fluka) gelöst in 20 ml Methylenchlorid zugetropft. Der Reaktionsverlauf wird laufend mittels TLC (Marchery-Nagel POLYGRAM ALOX N/UV₂₅₄ Acetonitril/Diethylether 1/3) verfolgt, um einen Überschuss an Hydridakzeptor zu vermeiden. Während dieser Zugabe verfärbt sich das Reaktionsgemisch tiefblau. Nun werden 0.14 ml (2.0 mmol) Thalliummethoxid zugesetzt und 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt, dabei färbt sich die Lösung dunkelrot. Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und erneutes Suspendieren in THF ergibt das in situ erzeugte Thallium-kobaltoceniumyl-cyclopentadienylid.

Derivierung zu 1,1'-Ferrocendiyl-biskobaltocenium-bis-hexafluorophosphat

Zu der oben beschriebenen Teillösung werden nun 263 mg (1.0 mmol) FeCl₂ · 2THF zugegeben und 20 h am Rückfluss gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man einen braunen Rückstand, der einer Säulenchromatographie (Merck, Aluminiumoxid basisch, Aktivitätsstufe III, Acetonitril/Diethylether : Wasser 1/4 : 0.5%) unterworfen wird. Die Zielverbindung wird dabei als intensiv rotviolette Bande in 10% Ausbeute (bezogen auf eingesetztes Kobaltocenium-PF₆) eluiert. Sie ist in allen Eigenschaften identisch mit einer auf anderem Wege dargestellten Referenzprobe [1].

Dank

Wir danken K. Jäger für die Aufnahme der Massenspektren, H. Gstach und H.P. Kählig für die Aufnahme der NMR-Spektren (alle Universität Innsbruck) sowie U.T. Mueller-Westerhoff (University of Connecticut/Storrs, CT) für die anregende Diskussion. Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien sei für finanzielle Unterstützung gedankt.

Literatur

- 1 K.E. Schwarzahns, W. Stolz, *Monatsh. Chem.*, 118 (1987) 873.
- 2 E.W. Neuse, M.S. Loonat, *Trans. Met. Chem.*, 6 (1981) 260.
- 3 K.P.C. Vollhardt, T.W. Weidman, *Organometallics*, 3 (1984) 82.
- 4 M.A. Huffman, D.A. Newman, M. Tilset, W.B. Tolman, K.P.C. Vollhardt, *Organometallics*, 5 (1986) 1926.
- 5 R.G. Moulton, A.J. Bard, *Organometallics*, 7 (1988) 351.
- 6 H. Schottenberger, K.E. Schwarzahns, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1493.
- 7 C. Rieker, P. Jaitner, K.E. Schwarzahns, unveröffentlicht.
- 8 U.T. Mueller Westerhoff, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 700.
- 9 K.L. Rinehardt, et al. National American Chemical Society Meeting, Denver 1964, Abstracts p. 23C.
- 10 E.S. Bowman, G.B. Hughes, J.B. Grutzner, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 8273.
- 11 A. Sekiya, J.K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5096.
- 12 P.G. Gassman, J.L. Marshall, *Org. Synth., Coll. Vol V* (1973) 91, 424; F.R.S. Clark, J. Warkentin, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 2223.
- 13 E.O. Fischer, W. Fellman, G.E. Herberich, *Chem. Ber.* 95 (1962) 2254. Y.H. Lai, W. Tom, K.P.C. Vollhardt *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 97. H. Bönemann, M. Radermacher, C. Krüger, H.-J. Kraus, *Helv. Chim. Acta*, 66 (1983) 185.
- 14 N. El Murr, *J. Organomet. Chem.* 208 (1981) C9.
- 15 G. Ingram, Diplomarbeit 1988, Universität Innsbruck.
- 16 M. Wildschek, Diplomarbeit 1988, Universität Innsbruck.
- 17 Fc = C₅H₅FeC₅H₄.
- 18 Cc = C₅H₄CoC₅H₄, verbrückende Kohlenstoffe nicht beobachtet.